Family list 4 family members for: W09639394 Derived from 4 applications.

 \Box

i enfishent

Mercapto-bis-triazoles

Publication info: AU6124596 A - 1996-12-24 \Box

Mercapto-bis-triazole 2

Publication info: **DE19520597 A1** - 1996-12-12

MERCAPTO-BIS-TRIAZOLES

Publication info: WO9639394 A1 - 1996-12-12 <u>____</u>

Mercapto-bis-triazoles 4

Publication info: ZA9604650 A - 1997-01-07 r...

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THE PAGE BLANK (USPTO)

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶:

C07D 249/12, A01N 43/653

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/39394

A1 (43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

SN, TD, TG).

12. December 1996 (12.12.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/02403

(22) Internationales Anmeldedatum:

3. Juni 1996 (03.06.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 20 597.9

6. Juni 1995 (06.06.95)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JAUTELAT, Manfred [DE/DE]; Müllersbaum 28, D-51399 Burscheid (DE). TIE-MANN, Ralf [DE/DE]; Emst-Ludwig-Kirchner-Strasse 5, D-51375 Leverkusen (DE). DUTZMANN, Stefan [DE/DE]; Kosenberg 10, D-40721 Hilden (DE). STENZEL, Klaus [DE/DE]; Seesener Strasse 17, D-40595 Düsseldorf (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE),

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, IL, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK,

ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE,

(54) Title: MERCAPTO-BIS-TRIAZOLES

(54) Bezeichnung: MERCAPTO-BIS-TRIAZOLE

(57) Abstract

Disclosed are novel mercapto-bis-triazoles of formula (I) in which R1 stands for alkyl with 1-6 carbon atoms, alkyl halide with 1-6 carbon atoms and 1-5 halogen atoms, cycloalkyl with 3-6 carbon atoms and optionally substituted with halogen and/or alkyl with 1-4 carbon atoms, optionally substituted aryl, or optionally substituted aralkyl; and R² stands for hydrogen or alkyl with 1-4 carbon atoms. Also disclosed are their acidaddition salts and metal salt complexes, as well as a method of producing these substances and their use as microbicides for protecting plants and materials.

$$\begin{array}{c|c}
OH \\
R^{1} \longrightarrow C \longrightarrow CH_{2} \longrightarrow N \longrightarrow \\
CH_{2} \longrightarrow N \longrightarrow SR^{2}
\end{array}$$
(I)

(57) Zusammenfassung

Neue Mercapto-bis-triazole der Formel (I), in welcher R1 für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, und 1 bis 5 Halogenatomen, gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder für gegebenenfalls substituiertes Aralkyl steht und R2 für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe, ein Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe und deren Verwendung als Mikrobizide im Pflanzenschutz und im Materialschutz.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
ΑT	Osterreich	GE	Georgien	NE	Niger
ΑU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neusceland
BF	Burkina Paso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumanien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SID	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberla	SZ ·	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	τJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dánemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	υz	Usbekistan
FR	Prankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

10

Mercapto-bis-triazole

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Mercapto-bis-triazole, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Mikrobizide.

Es ist bereits bekannt geworden, daß zahlreiche Bis-triazol-Derivate fungizide und antimykotische Eigenschaften besitzen (vgl. EP-A 0 044 605 und EP-A 0 069 442). So läßt sich zum Beispiel 2-(2,4-Difluor-phenyl)-1,3-bis-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol zur Bekämpfung von Pilzen verwenden. Die Wirksamkeit dieses Stoffes ist gut, läßt aber bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Es wurden nun neue Mercapto-bis-triazole der Formel

$$\begin{array}{c|c}
OH \\
R^{1} \longrightarrow C \longrightarrow CH_{2} \longrightarrow N \longrightarrow \\
CH_{2} \longrightarrow N \longrightarrow SR^{2}
\end{array}$$
(I)

in welcher

15 R¹ für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder für gegebenenfalls substituiertes Aralkyl steht und

20 R² für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe gefunden.

Die erfindungsgemäßen Stoffe enthalten mindestens ein asymmetrisch substituiertes Kohlenstoffatom. Sie können daher in Form von optischen Isomeren

anfallen. Die vorliegende Erfindung betrifft sowohl die einzelnen Isomeren als auch deren Gemische.

Weiterhin wurde gefunden, daß man Mercapto-bis-triazole der Formel (I) sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe erhält, wenn man Bis-triazol-Derivate der Formel

$$\begin{array}{c|c}
CH_2 & N = \\
CH_2 & N = \\
N & N = \\$$

in welcher

R1 die oben angegebene Bedeutung hat,

nacheinander mit starken Basen und Schwefel in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt und dann mit Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure hydrolysiert und gegebenenfalls die dabei entstehenden Verbindungen der Formel

$$\begin{array}{c|c}
CH_{2} & N = \\
CH_{2} & N = \\
CH_{2} & N
\end{array}$$
(Ia)

in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

15 mit Halogen-Verbindungen der Formel

- 3 -

in welcher

5

15

R³ für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

in Gegenwart eines Säurebindemittels und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

und gegebenenfalls anschließend an die so erhaltenen Verbindungen der Formel (I) eine Säure oder ein Metallsalz addiert.

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen Mercapto-bis-triazole der Formel (I) sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe sehr gute mikrobizide Eigenschaften aufweisen und sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz eingesetzt werden können.

Überraschenderweise besitzen die erfindungsgemäßen Stoffe eine bessere mikrobizide Wirksamkeit als die konstitutionell ähnlichsten, vorbekannten Verbindungen gleicher Wirkungsrichtung. So übertreffen die erfindungsgemäßen Stoffe das 2-(2,4-Difluor-phenyl)-1,3-bis-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol bezüglich der fungiziden Eigenschaften.

Die erfindungsgemäßen Mercapto-bis-triazole sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4
Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Brom-Atomen, für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, für Phenyl, Benzyl oder Phenethyl, wobei jeder der drei zuletzt genannten Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und

10

15

20

25

30

 \mathbb{R}^1

1 bis 5 Halogenatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenoxy.

R² steht vorzugsweise für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

steht besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-atomen und 1 bis 3 Fluor-, Chlor- und/oder Brom-Atomen, gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, sowie für Phenyl, Benzyl oder Phenethyl, wobei jeder der drei zuletzt genannten Reste im Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Trichlormethyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethylthio, Phenyl und/oder Phenoxy.

R² steht auch besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

Bevorzugte erfindungsgemäße Stoffe sind auch Additionsprodukte aus Säuren und denjenigen Mercapto-bis-triazolen der Formel (I), in denen R¹ und R² diejenigen Bedeutungen haben, die für diese Substituenten als bevorzugt genannt wurden.

Zu den Säuren, die addiert werden können, gehören vorzugsweise Halogen-wasserstoffsäuren, wie z.B. die Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, insbesondere die Chlorwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure, mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure und Milchsäure, sowie Sulfonsäuren, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure und 1,5-Naphthalindisulfonsäure oder Camphersulfonsäure, Saccharin oder Thiosaccharin.

Außerdem bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind Additionsprodukte aus Salzen von Metallen der II. bis IV. Haupt- und der I. und II. sowie IV. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente und denjenigen Mercapto-

bis-triazolen der Formel (I) in denen R¹ und R² diejenigen Bedeutungen haben, die für diese Substituenten als bevorzugt genannt wurden.

Hierbei sind Salze des Kupfers, Zinks, Mangans, Magnesiums, Zinns, Eisens und des Nickels besonders bevorzugt. Als Anionen dieser Salze kommen solche in Betracht, die sich von solchen Säuren ableiten, die zu physiologisch verträglichen Additionsprodukten führen. Besonders bevorzugte derartige Säuren sind in diesem Zusammenhang die Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. die Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

Die erfindungsgemäßen Mercapto-bis-triazole der Formel (I), in denen R² für Wasserstoff steht, können in der "Mercapto"-Form der Formel

$$\begin{array}{c|c}
CH_2 & N \\
CH_2 & SH
\end{array}$$
(Ia)

oder in der tautomeren "Thiono"-Form der Formel

$$\begin{array}{c|c}
CH_2 & N = \\
CH_2 & N = \\
N & N = \\$$

vorliegen. Der Einfachheit halber wird jeweils nur die "Mercapto"-Form aufgeführt.

Als Beispiele für erfindungsgemäße Stoffe seien die in der folgenden Tabelle aufgeführten Mercapto-bis-triazole genannt.

Tabelle 1

$$\begin{array}{c|c}
OH \\
R^{1} \longrightarrow C \longrightarrow CH_{2} \longrightarrow N \longrightarrow N \longrightarrow N \\
CH_{2} \longrightarrow N \longrightarrow SR^{2}
\end{array}$$
(1)

\mathbf{R}^1	R ²
— <u></u>	H
	Н
————F	Н
CICI	H
——СН3	Н
	Н
→OCH ₃	Н

Tabelle 1 (Fortsetzung)

\mathbb{R}^1	R ²
~~~~	Н
CF ₃	Н
-С ₄ Н ₉ -п	Н
-C(CH ₃ ) ₃	Н
-CH(CH ₃ ) ₂	Н
CH ₂ CI C-CH ₃ C-CH ₂ CI	H
CH ₂ —F   C-CH ₃   CH ₂ F	H
-CH ₂ -CH(CH ₃ ) ₂	Н
$\overline{}$	Н
	H

Tabelle 1 (Fortsetzung)

$\mathbb{R}^1$	R ²
<b>─</b>	Н
_∇ _{cH₃}	Н
_\c _i	Н
_∇ _F	Н .
CH ₃	H
—cH ₂ —CI	H
OCHF ₂	Н
CH₂-√ CI	Н

Tabelle 1 (Fortsetzung)

R ¹	R ²
-CH ₂ -S	Н
CH ₂ —	Н
—сн ₂ —Сн ₃	Н
—CH−C ₂ H ₅ l CH ₃	H
—CH ₂ ——F	Н
—CH—⟨⟩ CH₃	H
-CH-⟨CI	Н

Tabelle 1 (Fortsetzung)

R ¹	R ²
—CH—←F CH ₃	H
-CH-CF ₃	Н
-CH-CH3	H
−cH−√−ocf ₃	H
CI	Н
	н

Tabelle 1 (Fortsetzung)

$\mathbb{R}^1$	$R^2$
CI	Н
CI ——CI	Н
cı	-CH ₃
	-CH ₃
—— <b>—</b> F	-CH ₃
CICI	-CH ₃
——()—сн ₃	-CH ₃
	-CH ₃

Tabelle 1 (Fortsetzung)

$\mathbb{R}^1$	R ²
—————————————————————————————————————	-CH ₃
<b>─</b>	-CH ₃
CF ₃	-CH ₃
-C₄H ₉ -n	-CH ₃
-C(CH ₃ ) ₃	-CH ₃
-CH(CH ₃ ) ₂	-CH ₃
CH ₂ CI —C-CH ₃ I CH ₂ CI	-CH ₃
CH ₃   	-CH ₃
-CH ₂ -CH(CH ₃ ) ₂	-CH ₃
$\neg$	-CH ₃

Tabelle 1 (Fortsetzung)

R ¹	R ²
	-CH ₃
	-CH ₃
Сн_3	-CH ₃
	-CH ₃
	-CH ₃
CH ₃	-CH ₃
—сн ₂ —Сі	-CH ₃
OCHF ₂	-CH ₃
- CH ₂ >	-CH ₃

Tabelle 1 (Fortsetzung)

R ¹	R ²
CI CI	-CH ₃
—сн ₂ —	-CH ₃
—сн ₂ —∕—осн ₃	-CH ₃
—СН—С₂Н₅   СН₃	-CH ₃
-CH ₂	-CH ₃
—сн— <u>()</u> сн _з	-CH ₃
-CH-CI	-CH ₃

Tabelle 1 (Fortsetzung)

R ¹	R ²
−CH−←F CH₃	-CH ₃
−CH−←CF ₃	-CH ₃
-CH-CH ₃	-СН ₃
-CH-CH ₃	-CH ₃
CI	-CH₃
—————OCF ₃	-CH ₃

Tabelle 1 (Fortsetzung)

R ¹	R ²
CI	-CH ₃
CI ————————————————————————————————————	-CH $_3$

15

20

Verwendet man 2-(2,4-Difluor-phenyl)-1,3-bis-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol als Ausgangsstoff, n-Butyl-lithium als starke Base und Schwefel-Pulver als Reaktions-komponente, so kann der Verlauf der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

Verwendet man 2-(2,4-Difluor-phenyl)-1-(5-mercapto-1,2,4-triazol-1-yl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol als Ausgangsstoff und Methyliodid als Reaktionskomponente, so kann der Verlauf der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als Ausgangsstoffe benötigten Bis-triazol-Derivate sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel hat R¹ vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt genannt wurden.

Die Bis-triazol-Derivate der Formel (II) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. EP-A 0 044 605 und EP-A 0 069 442).

Als Basen kommen bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens alle für derartige Reaktionen üblichen, starken Alkalimetall-Basen in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind n-Butyl-lithium, Lithium-diisopro-

10

20

25

30

pylamid, Natriumhydrid, Natriumamid und auch Kalium-tert.-butylat im Gemisch mit Tetramethylethylen-diamin (= TMEDA).

Bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen alle für derartige Umsetzungen üblichen inerten organischen Solventien als Verdünnungsmittel in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Ether, wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether und 1,2-Dimethoxyethan, ferner flüssiger Ammoniak oder auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid.

Schwefel wird vorzugsweise in Form von Pulver eingesetzt. Zur Hydrolyse verwendet man bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure. In Frage kommen hierbei alle für derartige Umsetzungen üblichen anorganischen oder organischen Säuren. Vorzugsweise verwendbar sind Essigsäure, verdünnte Schwefelsäure und verdünnte Salzsäure. Es ist jedoch auch möglich, die Hydrolyse mit wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung durchzuführen.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -70°C und +20°C, vorzugsweise zwischen -70°C und 0°C.

Bei der Durchführung aller Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens arbeitet man im allgemeinen unter Normaldruck.

Bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man auf 1 Mol an Bis-triazol-Derivat der Formel (II) im allgemeinen 2 bis 3 Äquivalente, vorzugsweise 2,0 bis 2,2 Äquivalente, an starker Base und anschließend eine äquivalente Menge oder auch einen Überschuß an Schwefel ein. Die Umsetzung kann unter Schutzgas-atmosphäre, z.B. unter Stickstoff oder Argon, vorgenommen werden. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man das Reaktionsgemisch mit einem in Wasser wenig löslichen organischen Solvens extrahiert, die vereinigten organischen Phasen trocknet und einengt und den verbleibenden Rückstand gegebenenfalls durch Umkristallisation und/oder Chromatographie reinigt.

Die bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens als Ausgangssubstanzen benötigten Verbindungen der Formel (Ia) sind erfindungsgemäße Stoffe.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in der zweiten Stufe als Reaktionskomponenten benötigten Halogen-Verbindungen sind durch die Formel (III) allgemein definiert.

R³ steht vorzugsweise für Methyl oder Ethyl.

Hal steht auch vorzugsweise für Chlor, Brom oder Iod.

Die Halogen-Verbindungen der Formel (III) sind bekannt.

- Als Säurebindemittel kommen bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens alle üblichen anorganischen oder organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkali- oder Alkalimetallhydroxide wie Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Kaliumhydroxid, oder auch Ammoniumhydroxid, Alkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Alkali- oder Erdalkalimetallacetate wie Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).
- Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens alle für derartige Umsetzungen üblichen, inerten organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Ether, wie Diethylether, Methyl-tert.-butyl-ether, Ethylenglykol-dimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, ferner Nitrile, wie Acetonitril, und außerdem stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 100°C.

15

20

25

30

Bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man auf 1 Mol an Mercapto-bis-triazol der Formel (Ia) im allgemeinen 1 bis 2 Mol an Halogen-Verbindung der Formel (III) sowie eine äquivalente Menge oder auch einen Überschuß an Säurebindemittel ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man das Reaktionsgemisch mit wäßriger Base und einem mit Wasser wenig mischbaren organischen Lösungsmittel versetzt, die organische Phase abtrennt, trocknet und einengt. Das erhaltene Produkt kann gegebenenfalls nach üblichen Methoden, z.B. durch Umkristallisation, von noch vorhandenen Verunreinigungen befreit werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Mercapto-bis-triazol-Derivate der Formel (I) können in Säureadditions-Salze oder Metallsalz-Komplexe überführt werden.

Zur Herstellung von Säureadditions-Salzen der Verbindungen der Formel (I) kommen vorzugsweise diejenigen Säuren in Frage, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Säureadditions-Salze als bevorzugte Säuren genannt wurden.

Die Säureadditions-Salze der Verbindungen der Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, z.B. durch Lösen einer Verbindung der Formel (I) in einem geeigneten inerten Lösungsmittel und Hinzufügen der Säure, z.B. Chlorwasserstoffsäure, erhalten werden und in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren, isoliert und gegebenenfalls durch Waschen mit einem inerten organischen Lösungsmittel gereinigt werden.

Zur Herstellung von Metallsalz-Komplexen der Verbindungen der Formel (I) kommen vorzugsweise diejenigen Salze von Metallen in Frage, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Metallsalz-Komplexe als bevorzugte Metallsalze genannt wurden.

Die Metallsalz-Komplexe der Verbindungen der Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Verfahren erhalten werden, so z.B. durch Lösen des Metallsalzes in Alkohol, z.B. Ethanol und Hinzufügen zu Verbindungen der Formel (I). Man kann Metallsalz-Komplexe in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren, isolieren und gegebenenfalls durch Umkristallisation reinigen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

Fungizide werden im Pflanzenschutz eingesetzt zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

10 Xanthomonas-Arten, wie Xanthomonas oryzae;

Pseudomonas-Arten, wie Pseudomonas lachrymans;

Erwinia-Arten, wie Erwinia amylovora;

Pythium-Arten, wie Pythium ultimum;

Phytophthora-Arten, wie Phytophthora infestans;

Pseudoperonospora-Arten, wie Pseudoperonospora humuli oder Pseudoperonospora cubensis;

Plasmopara-Arten, wie Plasmopara viticola;

Peronospora-Arten, wie Peronospora pisi oder P. brassicae;

Erysiphe-Arten, wie Erysiphe graminis;

20 Sphaerotheca-Arten, wie Sphaerotheca fuliginea;

Podosphaera-Arten, wie Podosphaera leucotricha,

Venturia-Arten, wie Venturia inaequalis;

Pyrenophora-Arten, wie Pyrenophora teres oder P. graminea;

(Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

25 Cochliobolus-Arten, wie Cochliobolus sativus;

(Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

Uromyces-Arten, wie Uromyces appendiculatus;

Puccinia-Arten, wie Puccinia recondita;

Tilletia-Arten, wie Tilletia caries;

30 Ustilago-Arten, wie Ustilago nuda oder Ustilago avenae;

Pellicularia-Arten, wie Pellicularia sasakii;

Pyricularia-Arten, wie Pyricularia oryzae;

Fusarium-Arten, wie Fusarium culmorum;

Botrytis-Arten, wie Botrytis cinerea;

- 22 -

Septoria-Arten, wie Septoria nodorum;
Leptosphaeria-Arten, wie Leptosphaeria nodorum;
Cercospora-Arten, wie Cercospora canescens;
Alternaria-Arten, wie Alternaria brassicae;

5 Pseudocercosporella-Arten, wie Pseudocercosporella herpotrichoides.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut und des Bodens.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich insbesondere zur Bekämpfung von Pyricularia oryzae und Pellicularia sasakii an Reis sowie zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie Pseudocercosporella, Erysiphe- und Fusarium-Arten. Außerdem lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe sehr gut gegen Venturia und Sphaerotheca einsetzen. Sie besitzen darüber hinaus auch eine sehr gute in-vitro Wirkung.

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

20

25

30

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen

- 23 -

und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

5 Alternaria, wie Alternaria tenuis, Aspergillus, wie Aspergillus niger, Chaetomium, wie Chaetomium globosum, Coniophora, wie Coniophora puetana, Lentinus, wie Lentinus tigrinus, 10 Penicillium, wie Penicillium glaucum, Polyporus, wie Polyporus versicolor, Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans, Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila, Trichoderma, wie Trichoderma viride, 15 Escherichia, wie Escherichia coli, Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa, Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

20

25

30

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in übliche Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel wie Alkohole als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie

5

10

15

30

Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser, mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck

- 24 -

verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolygylkol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Disper-

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

giermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im Pflanzenschutz im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können bei Verwendung im Pflanzenschutz in den Formulierungen in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden eingesetzt werden, um so z.B. das Wir-

kungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In manchen Fällen treten auch synergistische Effekte auf.

Für die Mischungen kommen beispielsweise folgende Stoffe in Frage.

### Fungizide:

- 2-Aminobutan; 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-me-5 thyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoro-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoximino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxychinolinsulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino
- [alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]-acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampro-10 pylfos, Anilazin, Azaconazol.
  - Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate,
  - Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloropierin, Chloropierin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb,
- 15 Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram,
  - Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon,
- 20 Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol, Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetate, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl,
- 25 Furmecyclox,

Guazatine,

Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan, Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat,

- Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-30 Mischung.
  - Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,
- 35 Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin,

Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Ouintozen (PCNB).

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,
Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen,
Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolylfluanid, Triadimenon,
Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin,
Triticonazol,

Validamycin A, Vinclozolin,Zineb, Ziram.

#### Bakterizide:

15

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

#### Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Ethoprophos, Etrimphos,

Abamectin, AC 303 630, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

- Bacillus thuringiensis, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxim, Butylpyridaben,
  - Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA 157 419, CGA 184699, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlor-
- fluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,
  - Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion,
- Diffubenzuron, Dimethoat,
  Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,
  Edifenphos, Emamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluzzinam, Flucycloxuron, Flucythrinat, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,

5 HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin, Lambda-cyhalothrin, Lufenuron, Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos,

Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin,

10 Monocrotophos, Moxidectin,

Naled, NC 184, NI 25, Nitenpyram

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,

Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenofos,

Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, 15 Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen, Quinalphos,

RH 5992.

30

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,

- Tebufenozid, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, 20 Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenox, Thiodicarb, Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, XMC, Xylylcarb, Zetamethrin.
- 25 Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

20

25

Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden: Sie liegen im allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001 Gew.-%.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g benötigt.

Bei der Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,02 Gew.-% am Wirkungsort erforderlich.

Die zum Schutz technischer Materialien verwendeten Mittel enthalten die Wirkstoffe im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 95%, bevorzugt von 10 bis 75 %.

Die Anwendungskonzentrationen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe richten sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden Materials. Die optimale Einsatzmenge kann durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,001 bis 5 Gewichts-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1,0 Gewichts-% bezogen auf das zu schützende Material.

Die Wirksamkeit und das Wirkungsspektrum der erfindungsgemäß im Materialschutz zu verwendenden Wirkstoffe bzw. der daraus herstellbaren Mittel, Konzentrate oder ganz allgemein Formulierungen kann erhöht werden, wenn gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Verbindungen, Fungizide, Bakterizide,
Herbizide, Insektizide oder andere Wirkstoffe zur Vergrößerung des Wirkungsspektrums oder Erzielung besonderer Effekte wie z.B. dem zusätzlichen Schutz vor
Insekten zugesetzt werden. Diese Mischungen können ein breiteres Wirkungsspektrum besitzen als die erfindungsgemäßen Verbindungen.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Stoffe gehen aus den folgenden Beispielen hervor.

10

15

#### Herstellungsbeispiele

#### Beispiel 1

$$F \xrightarrow{F} OH \\ I \\ C - CH_2 - N = N$$

$$CH_2 \\ N \\ II \\ N \\ N \\ N \\ II \\ N$$

$$(I-1)$$

Ein Gemisch aus 1,53 g (5 mmol) 2-(2,4-Difluor-phenyl)-1,3-bis-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol und 30 ml absolutem Tetrahydrofuran wird bei -20°C mit 4,4 ml (11 mmol) n-Butyl-lithium in Hexan versetzt und 30 Minuten bei 0°C nachgerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf -70°C abgekühlt, unter Rühren mit 0,19 g (6 mmol) Schwefel-Pulver versetzt, dann 1 Stunde bei -70°C und danach 2 Stunden bei 0°C gerührt. Man verdünnt das entstehende Gemisch mit Essigsäureethylester und schüttelt mehrfach mit gesättigter, wäßriger Ammonium-chlorid-Lösung aus. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und dann unter vermindertem Druck eingeengt. Das anfallende Rohprodukt (2,3 g) wird durch Chromatographie an Kieselgel mit einem Gemisch aus Ethylacetat und Ethanol = 9:1 als Laufmittel gereinigt. Man erhält auf diese Weise 1,0 g (59 % der Theorie) an 2-(2,4-Difluor-phenyl)-1-(5-mercapto-1,2,4-triazol-1-yl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol in Form einer Festsubstanz vom Schmelzpunkt 187°C.

GC/MS (ci): 339 (M+H⁺)

#### Beispiel A

Podosphaera-Test (Apfel) / protektiv

Lösungsmittel:

4,7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:

0,3 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung taufeucht besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen durch Bestäuben mit Konidien des Apfelmehltauerregers Podosphaera leucotricha inokuliert.

Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70 % aufgestellt.

15 10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % einen Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

## TABELLE A

## Podosphaera-Test (Apfel) / protektiv

Wirkstoff	Wirkungsgrad in %, bezogen auf die unbehandelte Kontrolle bei einer Wirkstoffkonzentration von 10 ppm
Erfindungsgemäß:  FOH CH2NNN NNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNN	100

5

#### **Patentansprüche**

#### Mercapto-bis-triazole der Formel

$$\begin{array}{c|c}
OH \\
R^{1} - C - CH_{2} - N \\
CH_{2} \\
N - N - SR^{2}
\end{array}$$
(I)

in welcher

 $\mathbb{R}^1$ 

5

für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, und 1 bis 5 Halogenatomen, gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder für gegebenenfalls substituiertes Aralkyl steht und

10

R² für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe.

2. Mercapto-bis-triazole der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in denen

15

R¹ für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Brom-Atomen, für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, für Phenyl, Benzyl oder Phenethyl steht, wobei jeder der drei zuletzt genannten Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4

20

Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenoxy, und

R² für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht.

Verfahren zur Herstellung von Mercapto-bis-triazolen der Formel (I) gemäß
 Anspruch 1 sowie von deren Säureadditions-Salzen und Metallsalz-Komplexen, dadurch gekennzeichnet, daß man Bis-triazol-Derivate der Formel

$$\begin{array}{c|c}
CH_2 & N \\
CH_2 & N
\end{array}$$
(II)

in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

nacheinander mit starken Basen und Schwefel in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt und dann mit Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure hydrolysiert und gegebenenfalls die dabei entstehenden Verbindungen der Formel

$$\begin{array}{c|c}
CH_2 & N = \\
CH_2 & N = \\
CH_2 & N = \\
N & N =$$

in welcher

R1 die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Halogen-Verbindungen der Formel

R³-Hal (III)

5 in welcher

R³ für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

in Gegenwart eines Säurebindemittels und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

- und gegebenenfalls anschließend an die so erhaltenen Verbindungen der Formel (I) eine Säure oder ein Metallsalz addiert.
  - 4. Mikrobizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Mercapto-bis-triazol der Formel (I) bzw. an einem Säureadditionssalz oder Metallsalz-Komplex eines Mercapto-bis-triazoles der Formel (I).
- 15 5. Verwendung von Mercapto-bis-triazolen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bzw. von deren Säureadditionssalzen oder Metallsalz-Komplexen als Mikrobizide im Pflanzenschutz und im Materialschutz.
- Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen im Pflanzenschutz und im Materialschutz, dadurch gekennzeichnet, daß man Mercapto-bis-triazole der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bzw. deren Säureadditionssalze oder Metallsalz-Komplexe auf die Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt.
  - 7. Verfahren zur Herstellung von mikrobiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Mercapto-bis-triazole der Formel (I) gemäß Anspruch 1

- 35 -

bzw. deren Säureadditionssalze oder Metallsalz-Komplexe mit Streck-mitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inters val Application No PCT/EP 96/02403

		PC1/EP 96	02403
. CLASSIFIC	COTD249/12 A01N43/653		
PC 6	CG/D249/12 A01N43/033		
coording to fu	sternational Patent Classification (IPC) or to both national classification	and IPC	
linimum docu	imentation searched (classification system followed by classification sym CO7D A01N	bols)	
	n searched other than minimum documentation to the extent that such do	cuments are included in the fields s	carched
ocumentation	a searched other than minimum documentation to the external days		}
		there practical, search terms used)	
lectronic date	a base consulted during the international search (name of data base and,	where practical, scared water and	
C. DOCUME	NTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	DASSAGES	Relevant to claim No.
Category '	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant		
	EP,A,0 174 769 (IMPERIAL CHEMICAL		1-7
A	INDUSTRIES PLC) 19 March 1900		
	see claims		1-7
A	EP,A,0 567 982 (TAKEDA CHEMICAL		
.	INDUSTRIES, LTD.) 3 November 1993 see claims		
	= -	v 199A	1-7
A	EP,A,O 352 675 (BASF AG.) 31 Januar	y 1550	
	see Claims		
'			
	ther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are in	sted in annex.
<u> </u>		later document published after the or priority date and not in conflict	e international filing date
	ment defining the seneral state of the art which is not	cited to understand the principle	or theory underlying the
	idered to be of particular relevance or document but published on or after the international X	document of particular relevance	e; the claimed invention annot be considered to
[ filing	g date	myotyc an inactinae such airci.	- the claimed invention
whic	in is cled to establish the provided)	"document of particular relevance cannot be considered to involve document is combined with one ments, such combination being	as more other mich docu-
.O. qoen	ment referring to an oral disclosure, tax, extitution of	ments, such commission being in the art.  2" document member of the same	
later	r than the priority date claimed	Date of mailing of the internation	onal search report
Date of t	he actual completion of the international search	27. 09. 96	
	16 September 1996		
Name at	a mailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Ripwik Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Facc (+31-70) 340-3016	Chouly, J	

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

.formation on patent family members

Intern ual Application No
PCT/EP 96/02403

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-174769		AU-B-	588247	14-09-89
		AU-A-	4653885	13-03-86
		DE-A-	3584707	02-01-92
		IE-B-	58738	03-11-93
•		JP-C-	1833430	29-03-94
		JP-A-	61072767	14-04-86
		US-A-	4925863	15-05-90
EP-A-567982	03÷11-93	AU-A-	3822193	04-11-93
		CA-A-	2094962	29-10-93
		CN-A-	1079467	15-12-93
		HU-A-	64327	28-12-93
		JP-A-	6293740	21-10-94
		NZ-A-	247488	24-02 <b>-</b> 95
		US-A-	5371101	06 <b>-</b> 12-94
		US-A-	5466820	14-11-95
		ZA-A-	9302991	08-11-93
EP-A-352675	31-01-90	DE-A-	3825586	01-02-90
		AU-B-	610744	23-05-91
		AU-A-	3900489	01-02-90
		JP-A-	2088561	28-03-90
		US-A-	5028618	02-07-91
		US-A-	5098917	24-03-92

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr sales Aktenzeichen
PCT/EP 96/02403

		· 1	PCI/EP 90/	02403
A. KLASSI I PK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C07D249/12 A01N43/653			
•	•			
	ernationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass	fikation und der IP	<u> </u>	
RECHE	RCHIERTE GEBIETE er Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole	)		
PK 6	C07D A01N			
cherchiert	e aber nicht zum Mindestprüßtoff gehörende Veröffentlichungen, sowe	it diese unter die re	cherchierten Gebiete	fallen
Vährend de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Nam	e der Datenbank u	nd cvil. verwendete	Suchbegriffe)
	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		·	
Lategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe o	ier in Betracht kom	menden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP.A.0 174 769 (IMPERIAL CHEMICAL			1-7
	INDUSTRIES PLC) 19.März 1986 siehe Ansprüche		:	
4	EP,A,O 567 982 (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 3.November 1993		1-7	
	siehe Ansprüche			1-7
A	EP,A,0 352 675 (BASF AG.) 31.Janua siehe Ansprüche	r 1990		1-7
	itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anha	ng Patentfamilie	
ent ent		I" Spätere Veröffen		m internationalen Anmeldedatu ht worden ist und mit der
'A' Verör	ffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	Anmeldung nich Erlindung zugr	it kollidiert, sondern indeliegenden Prinzij	nur zum verstammis des der 12 oder der ihr zugrundeliegend
Anm	Constitution die essimpt ist, einen Prioritätzansmuch zweiselhaft er-	X' Veröffentlichun	becomberer Rec	leutung; die beanspruchte Erlin dichung nicht als neu oder auf rachtet werden
schei	frenuenhang, die geer durch die das Veröffentlichungsdahum einer inen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichung belegt werden - ren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden - oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	Y' Veröffentlichun	yon besonderer Ber	leutung; die beansprüchte erun Jakeit herubend betrachtet
O' Verd	eführt) Mentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,	werden, wenn d Veröffentlichun diese Verhindu	gen dieser Kategorie ng für einen Fachma	in Verbindung gebracht wird u nn naheliegend ist
"P" Verö	Benteamp, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach internationalen Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist is Abschlusses der internationalen Recherche		g, die Mitglied derse des internstionalen I	ben Patentfamilie ist Lecherchenberichts
Demm de		27. 0	9. 96	
	16. September 1996	Bevoilmachtigt		
Name un	d Postenschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk		•	
l	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Page (+31-70) 340-3016	Chou	y, J	

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungenst die zur selben Patentiamilie gehören

Interr ales Aktenzeichen
PCT/EP 96/02403

		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-174769	19-03-86	AU-B- 588247 AU-A- 4653885 DE-A- 3584707 IE-B- 58738 JP-C- 1833430 JP-A- 61072767 US-A- 4925863	14-09-89 13-03-86 02-01-92 03-11-93 29-03-94 14-04-86 15-05-90
EP-A-567982	<b>03-11-93</b>	AU-A- 3822193 CA-A- 2094962 CN-A- 1079467 HU-A- 64327 JP-A- 6293740 NZ-A- 247488 US-A- 5371101 US-A- 5466820 ZA-A- 9302991	04-11-93 29-10-93 15-12-93 28-12-93 21-10-94 24-02-95 06-12-94 14-11-95 08-11-93
EP-A-352675	31-01-90	DE-A- 3825586 AU-B- 610744 AU-A- 3900489 JP-A- 2088561 US-A- 5028618 US-A- 5098917	01-02-90 23-05-91 01-02-90 28-03-90 02-07-91 24-03-92

# THIS PAGE BLANK (USPTO)